



①9 BUNDESREPUBLIK
DEUTSCHLAND



DEUTSCHES
PATENTAMT

⑫ **Offenlegungsschrift**
⑩ **DE 41 40 181 A 1**

⑤1 Int. Cl.⁵:
C 11 D 3/39
C 11 D 17/00
// (C 11 D 3/39, 1:02,
1:66, 3:20, 3:37)

17

DE 41 40 181 A 1

②1 Aktenzeichen: P 41 40 181.6
②2 Anmeldetag: 5. 12. 91
④3 Offenlegungstag: 9. 6. 93

⑦1 Anmelder:
Lion Corp., Tokio/Tokyo, JP

⑦4 Vertreter:
Tauchner, P., Dipl.-Chem. Dr.rer.nat.; Heunemann,
D., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.; Rauh, P., Dipl.-Chem.
Dr.rer.nat.; Hermann, G., Dipl.-Phys. Dr.rer.nat.;
Schmidt, J., Dipl.-Ing.; Jaenichen, H., Dipl.-Biol.
Dr.rer.nat., Pat.-Anwälte; Tremmel, H., Rechtsanw.,
8000 München

⑦2 Erfinder:
Nihei, Syuuichi; Nomura, Koki; Ota, Seiichi, Chiba,
JP

⑤4 Flüssige Reinigungsmittel

⑤7 Die Erfindung betrifft ein flüssiges Reinigungsmittel um-
fassend (A) Wasserstoffperoxid, (B) ein anionisches und/
oder nicht-ionisches Tensid, und (C) Glutarsäure oder ein
Salz davon.
Glutarsäure bewirkt eine bessere Lagerstabilität des Mittels
bei erhöhter Reinigungskraft. Das Mittel ist stabil und bildet
keine Niederschläge oder Trübungen bei der Lagerung.

DE 41 40 181 A 1

Beschreibung

Die Erfindung betrifft flüssige Reinigungsmittel mit verbesserter bakterizider Wirkung und Reinigungskraft.

Für Haushaltsreinigungszwecke werden verschiedenste Reinigungsmittel verwendet. Insbesondere werden flüssige Reinigungsmittel auf Säurebasis oder auf der Basis oxidierender Mittel verwendet, um Verfärbungen die durch Schimmelpilze und Calcium verursacht werden, sowie andere vom Leitungswasser herrührende Ablagerungen zu entfernen. Zur Entfernung von Verfärbungen, die in Toiletten und Spülbecken durch Schimmelpilze und Bakterien entstehen, verwenden die meisten Sanitärreiniger Natriumhypochlorit als Oxidationsmittel, wie in der japanischen Patentanmeldung Kokai (JP-A) Nr. 78 905/1977 dargelegt. Aus der JP-A 71 302/1976 sind Zusammensetzungen bekannt, die für die Entfernung von Verfärbungen wie sie vom Leitungswasser verursacht, in Toiletten und Badezimmern auftreten, organische Säuren, wie Äpfelsäure und Citronensäure eingemischt enthalten. Es sind auch Mittel bekannt, die Wasserstoffperoxid, eine organische Säure und ein Tensid enthalten, die sowohl bakterizide als auch entfärbende Eigenschaften besitzen, wie in der JP-A 1 64 400/1984 beschrieben. Die in den bekannten Reinigungsmitteln verwendeten organischen Säuren sind im Hinblick auf die Löslichkeit Hydroxycarbonsäuren und ungesättigte Carbonsäuren.

Werden jedoch derartige organische Säuren, wie Hydroxycarbonsäuren und ungesättigte Carbonsäuren in Kombination mit Wasserstoffperoxid verwendet, so kann durch das bei der Zersetzung von Wasserstoffperoxid entwickelte Sauerstoffgas der Flascheninnendruck erhöht werden, so daß die Flaschen sich aufblähen und manchmal zerbersten. Flüssige Reinigungsmittel in die solche organische Säuren eingemischt sind, besitzen auch eine schlechte Lagerstabilität, da sich im Laufe der Zeit Niederschläge abscheiden können.

Der Erfindung liegt daher die Aufgabe zugrunde, ein flüssiges Reinigungsmittel mit Wasserstoffperoxid in stabiler Weise unter Beibehaltung befriedigender Reinigungskraft bereitzustellen.

Erfindungsgemäß wird diese Aufgabe durch die Bereitstellung eines flüssigen Reinigungsmittels, umfassend

- A) Wasserstoffperoxid,
- B) ein anionisches und/oder nicht-ionisches Tensid,
- C) Glutarsäure oder ein Salz davon, und gegebenenfalls
- D) Polyethylenglykol

gelöst.

Bestandteil (A) ist Wasserstoffperoxid, welches in das erfindungsgemäße Mittel vorzugsweise in einer Menge von etwa 0,5 bis etwa 8 Gew.-% und am meisten bevorzugt von etwa 1,5 bis 5 Gew.-% unter Berücksichtigung sowohl der bakteriziden Wirkung als auch der Stabilität eingemischt wird.

Bestandteil (B) ist ein anionisches und/oder nicht-ionisches Tensid. Es kann ein einziges Tensid oder ein Gemisch aus zwei oder mehreren Tensiden verwendet werden. Das Tensid wird in die Zusammensetzung vorzugsweise in einer Menge von etwa 1 bis etwa 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 2 bis etwa 5 Gew.-% eingemischt.

Beispiele für anionische Tenside sind solche, die in sauren bis schwach sauren Bereichen stabil sind, z. B. (C₄—₁₂)Alkyldiphenyletherdisulfonate, (C₁₀—₁₄)Alkylbenzolsulfonate, (C₁₀—₁₈)Alkansulfonate, (C₁₂—₁₆)- α -Olefin sulfonate, (C₈—₁₂)Alkylphenolpolyoxyethylen-ethersulfate mit p=3 bis 10, (C₈—₁₂)Alkylphenolpolyoxyethylen-ethersulfatsulfonate mit p=3 bis 16 (NES-D), und Polyoxyethylen(C₁₀—₁₆)alkylethersulfate mit p=1 bis 5, wobei Alkylbenzolsulfonate und Alkansulfonate bevorzugt sind. p bedeutet den Durchschnitt angefügten Ethylenoxids in Mol.

Beispiele für nicht-ionische Tenside sind Alkylenoxid-Additionsprodukte höherer Alkohole, mehrwertiger Alkohole, Fettsäuren, Fettsäureamiden, Fettaminen und Alkylphenolen, jeweils mit etwa 8 bis etwa 24 Kohlenstoffatomen und synthetischer Alkohole, erhalten durch Oxidation von n-Paraffinen und/oder α -Olefinoxidation. Die hier verwendeten Alkylenoxide sind z. B. Ethylenoxid, Propylenoxid und Butylenoxid. Die durchschnittliche zusätzliche Molzahl an Alkylenoxidgliedern ist vorzugsweise 5 bis 20.

Beispiele für nicht-ionische Tenside sind Polyoxyethylenlaurylether mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-sek-C₁₀—₁₄-alkylether mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-hexadecylether mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-nonylphenylether mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-glycerinmonostearate mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-octylphenylether mit p=5 bis 20, Polyoxyethylen-monostearate mit p=5 bis 20 oder Polyoxyethylen-stearylamine mit p=5 bis 20. Bevorzugt sind Polyoxyethylensek.-C₁₂—₁₄-alkylether mit p=5 bis 20, z. B. Softanol®, vertrieben von Nihon Catalyst Chemical Industry K.K.

Bestandteil (C) ist Glutarsäure oder ein wasserlösliches Salz davon, die in einer Menge von vorzugsweise etwa 0,5 bis etwa 8 Gew.-%, am meisten bevorzugt etwa 1 bis etwa 6 Gew.-% eingemischt wird. Weniger als 0,5 Gew.-% des Bestandteils (C) wären für eine ausreichende Reinigungskraft zu wenig. Mehr als 8 Gew.-% Bestandteil (C) könnten sich nachteilig auf die Stabilität von Wasserstoffperoxid auswirken, so daß sich Sauerstoffgas entwickeln könnte, und auf die Lagerstabilität des Mittels, so daß im Laufe der Zeit ein Niederschlag ausfallen könnte.

Glutarsäure oder deren Salze sind normalerweise in weniger reiner Form, jedoch mit höheren Kosten auch in reiner Form erhältlich. Eine im Handel erhältliche, preiswerte Form von Glutarsäure oder deren Salz ist ein Gemisch aus Bernsteinsäure/Glutarsäure/Adipinsäure (oder Salzen davon) im Gewichtsverhältnis von 18 bis 30/60 bis 70/10 bis 15. Für die Herstellung der erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmittel ist die Verwendung dieses Gemisches ausreichend. Bei der Verwendung des Gemisches entwickelt Glutarsäure (oder deren Salz) Hydrotropie für Bernsteinsäure (oder deren Salz) und Adipinsäure (oder deren Salz), so daß die letztgenannten Säuren (oder deren Salze) ihre Stabilität in der Lösung erhöhen können.

Zur weiteren Verbesserung der Lagerstabilität und zur Bewahrung des Wasserstoffperoxids vor Sauerstoff-

gasentwicklung, wird dem flüssigen Reinigungsmittel vorzugsweise Bestandteil (D), nämlich ein Polyethylenglykol, in einer Menge von vorzugsweise etwa 0,1 bis etwa 10 Gew.-%, am meisten bevorzugt von etwa 0,5 bis etwa 5 Gew.-% zugegeben. Die hierin verwendeten Polyethylenglykole haben vorzugsweise ein durchschnittliches Molekulargewicht von 100 bis 20 000, am meisten bevorzugt von 100 bis 2000.

Zusätzlich zu den vorstehend genannten Bestandteilen können die erfindungsgemäßen Reinigungsmittel einen Chelatbildner und/oder ein Antioxidans als Stabilisator für Wasserstoffperoxid enthalten. Beispiele für Chelatbildner sind Aminopolycarbonsäuren, wie Ethylendiamintetraessigsäure und Diethylentriaminpentaessigsäure; anorganische Phosphorverbindungen, wie Tripolyphosphorsäure und Pyrophosphorsäure; Phosphonsäuren, wie 1-Hydroxyethan-1,1-diphosphonsäure und 2-Phosphono-1,2,4-tricarbonsäure und Salze davon. Beispiele für Antioxidantien sind Tocopherol, Gallsäurederivate, butyrierte Hydroxyanisole (BHA) oder 2,6-Di-tert-butyl-4-methylphenol (BHT). Diese Stabilisatoren werden im allgemeinen in einer Menge von 0 bis 5 Gew.-%, vorzugsweise von 0,01 bis etwa 3 Gew.-% des flüssigen Reinigungsmittels beigegeben, wobei die genaue Menge von der Wasserstoffperoxidkonzentration abhängt.

Andere Bestandteile, die gegebenenfalls zu den erfindungsgemäßen flüssigen Reinigungsmitteln gegeben werden können, sind bekannte Hydrotropika, Färbemittel (z. B. Kupferphthalocyaninpigmente, beschrieben in der japanischen Patentveröffentlichung Nr. 20 519/1980), Mittel zum Einstellen des pH-Werts und zum Einstellen der Viskosität.

Das erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittel liegt im allgemeinen in Form einer wäßrigen Lösung oder Emulsion, vorzugsweise eingestellt auf einen pH-Wert unter 6, bevorzugter auf einen Wert von 1,5 bis 6, und am meisten bevorzugt von 1,5 bis 4,5 vor.

Die Zugabe von Polyethylenglykol zum erfindungsgemäßen Reinigungsmittel dient der weiteren Verbesserung der Stabilität des Wasserstoffperoxids und der Lagerstabilität des Mittels. Das erfindungsgemäße flüssige Reinigungsmittel besitzt daher sowohl bakterizide Wirkung als auch Reinigungskraft und ist als Haushaltsreiniger für sanitäre Einrichtungen, wie Toiletten, Spülbecken, Bäder und Kucheneinrichtungen, wie Gas-, Elektro- oder elektronische Öfen anwendbar.

Beispiele

Die Beispiele erläutern die Erfindung. Alle Teilangaben sind auf das Gewicht bezogen. Zunächst werden die in den Beispielen verwendeten Tests beschrieben.

(1) Prüfung der Reinigungswirkung

(a) Herstellung von standardisierten gefärbten Urinflecken

150 Teile Wasser werden mit 50 Teilen Calciumphosphat, 10 Teilen Harnstoff, 10 Teilen Calciumuranat, 10 Teilen Calciumhippurat und 20 Teilen Mucin versetzt. Das Gemisch wird zu einer Paste verknetet. Dann werden 0,16 g der Paste gleichmäßig auf eine Mattglasscheibe mit den Abmessungen 2,5 cm × 4,5 cm aufgetragen und 1 Stunde im Ofen bei 105°C getrocknet. Es wird ein standardisierter gefärbter Urinfleck erhalten.

(b) Bewertung der Reinigungswirkung

Eine Glasplatte mit standardisiertem gefärbten Urinfleck wird für 30 Sekunden in 100 ml Reiniger getaucht, und dann zweimal mit einem Schwamm geschuert. Visuell wird beobachtet, wie der gefärbte Fleck beseitigt wird. Die Bewertung wird gemäß nachstehender Abschätzung vorgenommen.

○: Die meiste Verfärbung wurde entfernt.

Δ: Etwas Verfärbung wurde entfernt.

X: Wenig Verfärbung wurde entfernt.

(2) Erholungstest nach Gefrieren

Eine 100 ml Probeflasche wird mit einer Reinigerprobe gefüllt, Temperaturzyklen zwischen -20°C (1 Tag) und 0°C (1 Tag) durch Gefrieren und Auftauen unterworfen und dann für 1 Tag auf einer Temperatur von 5°C belassen, bevor das äußere Erscheinungsbild visuell beobachtet wird. Die Bewertung wird gemäß nachstehenden Abschätzung vorgenommen:

⊙: Gleichförmig und klar nach 4 Zyklen.

○: Gleichförmig und klar nach 2 Zyklen.

x: trüb-weiß oder Niederschlag nach 2 Zyklen.

(3) Gasentwicklungstest

Eine 300 ml Plastikflasche wird mit einer Reinigerprobe gefüllt, mit einer Kappe verschlossen und für einige Zeit bei 50°C aufbewahrt. Zum Ende der Lagerzeit wird das äußere Erscheinungsbild der Flasche visuell im Vergleich mit einer lediglich mit Wasser gefüllten Flasche beobachtet. Die Bewertung wird gemäß nachstehender Abschätzung vorgenommen:

⊙: Vergleichbar mit der Wasserflasche nach 2 Wochen Lagerung.

○: Vergleichbar mit der Wasserflasche nach 1 Woche Lagerung.

x: Verschlechterung im Vergleich zur Wasserflasche nach 1 Woche Lagerung (aufgebläht).

Beispiele 1 bis 13

Es werden die Reinigerproben Nr. 1 bis 13 hergestellt und geprüft. Die Zusammensetzungen sind zusammen mit den Ergebnissen in Tabelle I dargestellt. Die Beispiele 5, 6 und 7 sind Vergleichsbeispiele.

5

10

15

20

25

30

35

40

45

50

55

60

65

Tabelle I

Zusammensetzung (Gew.-%)	Proben Nr.	1	2	3	4	5	6	7	8	9	10	11	12	13
Wasserstoffperoxid	5	3	4	1.5	3	3	3	3	3	3	5	5	5	5
C ₁₂₋₁₄ sek.-Alkoholethoxylat (p = 9) ¹⁾	-	-	5	-	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-
C ₁₂₋₁₄ sek.-Alkoholethoxylat (p = 12)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	3	3
C ₁₂₋₁₄ sek.-Alkoholethoxylat (p = 15)	3	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-
C ₁₂₋₁₃ Oxoalkoholethoxylat (p = 12) ²⁾	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Natriumdodecylbenzolsulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	1	-	1	1
Natrium-C ₁₀₋₁₁ paraffinsulfonat	-	-	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-
Fumarsäure	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Bernsteinsäure	-	-	-	-	-	1.5	-	-	-	-	1.5	-	1.5	1.5
Citronensäure	-	-	-	-	-	-	-	3	-	-	-	-	-	-
Glutarsäure	3	3	2	6	-	-	-	-	3	3	3	3	3	3
Adipinsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.5	-	0.5	0.5
Hydroxyethandiphosphonsäure	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	0.1	-	0.1	0.1
Polyethylenglykol (MW = 200)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	-	-
Polyethylenglykol (MW = 400)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	2	2
Polyethylenglykol (MW = 1000)	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	20
Kupferphthalocyaninpigment ³⁾	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-	-
Wasser	Gleichgewicht													
pH (eingestellt mit NaOH)	2	4	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3	3
Eigenschaften														
Reinigungswirkung	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Erholung nach Gefrieren	○	○	○	○	x	○	○	○	○	○	○	○	○	○
Gasentwicklung	○	○	○	○	x	○	x	○	○	○	○	○	○	○
Beispiel														
Vergleichsbeispiel														
Beispiel														

1) Softanol von Nishon Catalyst Chemical Industry K.K.
 2) Ethylenoxidaddukt von Dovanol 23 von Mitsubishi Petro-Chemical K.K.
 3) C₃₃H₁₄Cl₂N₈Cu

Beispiel 14

Getestet wird eine in einem solchen Ausmaß mit Ablagerungen verschmutzte Plastikbadewanne, daß sie durch leichtes Scheuern (entsprechend 1-monatiger Benutzung) nicht gereinigt werden könnte. Der gemäß Beispiel 1 hergestellte flüssige Reiniger wird auf die Wannenoberfläche gesprüht und dort für 1 Minute wirken gelassen. Die Wannenoberfläche wird mit einem Urethanschwamm in 10 Strichen gescheuert. Visuell kann beobachtet werden, daß die Verfärbung völlig entfernt ist.

Patentansprüche

1. Flüssiges Reinigungsmittel, umfassend
 - (A) Wasserstoffperoxid,
 - (B) ein anionisches und/oder nicht-ionisches Tensid, und
 - (C) Glutarsäure oder ein Salz davon.
2. Mittel nach Anspruch 1, zusätzlich
 - (D) Polyethylenglykol umfassend.
3. Mittel nach Anspruch 1, umfassend
 - (A) 0,5 bis 8 Gew.-% Wasserstoffperoxid,
 - (B) 1 bis 10 Gew.-% Tensid und
 - (C) 0,5 bis 8 Gew.-% Glutarsäure oder ein Salz davon.
4. Mittel nach Anspruch 3, zusätzlich
 - (D) 0,1 bis 10 Gew.-% Polyethylenglykol umfassend.